

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-274857

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月11日

G 01 N 27/58
C 08 L 101/00

LSY

Z-7363-2G
7019-4J

審査請求 有 発明の数 3 (全16頁)

⑮ 発明の名称 水素含有ガスまたは水素反応性ガスの検出法及びその装置

⑯ 特 願 昭62-102968

⑰ 出 願 昭62(1987)4月24日

⑱ 発 明 者 サンドラ ルイズ アメリカ合衆国, 60185 イリノイ, ウェスト シカゴ,
ペテイーウィクス ホワイト オーク ドライブ 15271番地
⑲ 出 願 人 ユーオーピー インコ アメリカ合衆国, 60017-5017 イリノイ, デス プレイ
ーボレイテッド ンズ, イースト アルゴンクイン ロード 25番地
⑳ 代 理 人 弁理士 佐田 守雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

水素含有ガスまたは水素反応性ガスの
検出法及びその装置

2. 特許請求の範囲

1. 触媒の存在下で解離して水素イオンを生成
するか、または水素イオンと結合するガス成
分をガスサンプルから検出する装置において、

(a) 有機ポリマーまたはコポリマー(i)、リ
ン酸、硫酸、ヘテロポリ酸及びその塩から
なる群から選択される無機化合物(ii)、及
び窒素、酸素または硫黄原子を含有するモ
ノマー単位を有するポリマー及びコポリマ
ーからなる群から選択される有機化合物(
iii)の組合わせを含むプロトン伝導性ポリ
マーブレンド薄膜で、前記有機化合物(iii)
が前記無機化合物(ii)及び前記有機ポリマ
ーまたはコポリマー(i)と混和し得るもの
であるプロトン伝導性ポリマーブレンド薄
膜；

(b) サンプルガスチャンバー及び参照物質含

有チャンバーを備えた、前記薄膜を容する
容器で、前記サンプルガスチャンバーと前
記参照物質含有チャンバーとは前記薄膜か
らなる仕切りで分離されており、前記薄膜
が前記サンプルガスチャンバーと共通の第
1表面及び前記参照物質チャンバーと共通
の第2表面を有するものである容器；

(c) 前記第1表面と接触しており、水素イオ
ンへの解離及び水素イオンとの結合を促進
する第1触媒、及び前記第2表面と接触し
ており、水素イオンへの解離及び水素イオ
ンとの結合を促進する第2触媒；

(d) 前記第1表面における前記第1触媒及び
前記第2表面における前記第2触媒と接触
して電気的接続を成し、前記両表面間の起
電力信号を測定する部材；及び

(e) 前記ガスサンプルを前記サンプルガスチ
ャンバーに導入する部材及び前記起電力信
号を前記被検出ガス化合物の存在または存
在量と相関させる部材を有する水素含有ガ

スまたは水素反応性ガスの検出装置。

2. 前記触媒が白金、パラジウム及びその合金からなる群から選択される物質を含むものである特許請求の範囲第1項記載の装置。
3. 前記無機化合物(ii)が約1~75重量%の量で前記薄膜中に存在し、前記有機ポリマーまたはコポリマー(i)が約1~49重量%の量で前記薄膜中に存在し、前記有機化合物(iii)が約1~49重量%の量で前記薄膜中に存在する特許請求の範囲第1項記載の装置。
4. 前記薄膜が約0.1~500ミクロンの厚さを有する特許請求の範囲第1項記載の装置。
5. 前記薄膜が柔軟な多孔性支持体と複合されている特許請求の範囲第1項記載の装置。
6. 前記参照物質が固体で、前記第2触媒と接触しており、前記検出装置の使用実質的に一定の知られた水素分圧を示す特許請求の範囲第1項記載の装置。
7. 前記参照物質及び前記第2触媒が水素化パラジウムからなる特許請求の範囲第1項記載

ノマー単位を有するポリマー及びコポリマーからなる群から選択される有機化合物(iii)の組合わせを含み、前記有機化合物(iii)が前記無機化合物(ii)及び前記有機ポリマー(i)と混和し得るものであるプロトン伝導性ポリマーブレンド薄膜。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水素、または水素と反応し得る物質の電気化学的測定及び検出に関するものである。さらに詳しくは、本発明は新規な固体のプロトン伝導性電解膜及び触媒を使用して、サンプルガス中の水素または触媒して水素イオンを生成するガスまたは水素イオンと結合するガス、たとえば酸素などの存在を検出し、知られた照査標準物質（以下参照物質と称する）との相対的量を測定することに関するものである。固体の電解膜は無機化合物、有機ポリマーまたはコポリマー、及び窒素、酸素または硫黄原子を含有するモノマー単位を有するポリマー及びコポリマーの群から選択される有機化合物を混合し、

の装置。

8. 前記薄膜がポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルピロリドン)及びオルソリン酸からなる特許請求の範囲第1項記載の装置。
9. 触媒の存在下で解離して水素イオンを生成するか、または水素イオンと結合するガス成分をガスサンプルから検出する方法において、前記ガスサンプルを特許請求の範囲第1~8項のいずれかに記載の装置のサンプルガスチャンバーに導入し、発生した起電力信号を測定し、前記起電力信号を被検出ガス成分の存在または存在量と相関させることからなる検出法。
10. 前記被検出ガス成分が元素状水素または元素状酸素である特許請求の範囲第9項記載の方法。
11. 有機ポリマーまたはコポリマー(i)、リン酸、硫酸、ヘテロポリ酸及びヘテロポリ酸塩からなる群から選択される無材化合物(ii)、及び窒素、酸素または硫黄原子を含有するモ

これらの成分を含む膜を多孔性支持体と複合させることによって形成される。本発明はさらにまた気体または固体の参照物質を使用することに関するものである。

ポーラック及びビューラーの米国特許第4,500,667号はプロトン伝導膜について開示している。

中村等の米国特許第4,024,036号はイオン伝導性を示すプロトン透過選択性固相膜を開示している。

米国特許第3,265,536号(ミラー等)、第4,306,774号(ニコルソン)、第3,276,910号(グラセリ等)及び第4,179,491号(ハウ等)は水素イオンを伝導する物質を取扱っている。

ルンズガール・ジェー・エス(Lundsgaard, J. S.)等の「リン酸水素ウラニルに基づく新規な水素ガスセンサー(A Novel Hydrogen Gas Sensor Based on Hydrogen Uranyl Phosphate)」と題する文献〔ノース・オランダ・パブリッシング・カンパニーによって出版されている「ソリッド・

ステート・アイオニックス(Solid State Ionics) 7」(1982年、53～56)に掲載]は水素イオンを伝導する物質を使用して行った実験について開示している。

米国特許第4,373,375号(ターヒューン等)及びロンドンのジョンソン・マッシー(Johnson Matthey)の「白金金属の考察(Platinum Metals Review)27.1」(1983年1月、第8頁)には本発明より複雑な方法を使用した水素検出器が開示されている。米国特許第4,324,760号及び第4,324,761号(ハリス)及び「インストルメンテーション・テクノロジー(Instrumentation Technology)」(1972年8月)の第29頁の記事には本発明とは全く違った原理を利用した水素検出器が開示されている。

米国特許第4,040,929号(パウエル等)は酸素センサーにおいて固相参照物質を使用することを開示している。

本発明は水素ガス、水素イオン、解離性水素化合物及び水素イオンと結合し得る物質を検知

の3成分は多孔性支持体と、または多孔性支持体上に複合化され、強度が高められたプロトン伝導体である補強された強化膜を形成する。このような多孔性支持体に使用される物質の例としてはガラス布、ポリスルホン及びセラミックス等がある。

本発明は電解質が前記膜または補強膜である濃淡電池を利用している。膜は、サンプル電池またはサンプルガスチャンバー及び参照チャンバーを備えた膜を容する容器中に取付けられ、これらのチャンバーは膜で構成される仕切りで分離されている。サンプルガスチャンバーには検査されるガスサンプル(被検出ガス成分)が入れられ、そのガス成分は解離して水素イオンを生成するか、水素イオンと結合するものである。他方のチャンバーには組成の知られた参照ガスまたは固体の参照物質が入れられ、これらは操作中実質的に一定の知られた水素分圧を示す。膜中の分子の移動は十分にゆっくりであるのでガスが拡散によって混合することはない。

し、これらの物質の存在または不存在を指示し、必要により存在量の量的情報も提供する方法及びその装置を提供するものである。

本発明においては、新規な3成分系固体電解膜が使用されている。この膜は巨視的には均質な薄膜のポリマーブレンド膜であり、硫酸またはリン酸のような無機化合物、有機ポリマーまたはコポリマー及び窒素、酸素または硫黄原子を含有するモノマー単位を有するポリマーまたはコポリマーから選択される有機化合物の混合物から作られ、これら3成分は少くとも部分的に混和し得るものである。この膜は水素検出器においてプロトン伝導体として働き、水素検出器において分子状水素は膜の片側でプロトンに転化し、プロトンはしかる後膜を通して輸送され、プロトンは電子と再結合して膜の反対側において分子状水素を形成する。この膜は水素イオンに解離するガスまたは水素イオンと結合するガスを検出するのににも有用である。

さらに、膜を形成するのに使用されるこれら

水素イオンへの解離または水素イオンとの結合を提供する触媒はサンプルガス側に膜と緊密に接触して置かれる。参照ガス側にも同様に別の触媒が設けられる。両側において必ずしも同じ触媒を使用する必要はない。電気的接点を形成し、外部回路との電子の流通を行う部材が、触媒と緊密に接触している電解質膜のそれぞれの側に設けられる。電池の起電力(EMF)が電気的接点を形成する前記部材を横断して測定され、サンプルガス中の水素またはそれと結合し得るガスの存在を検知し、場合によってはその存在量を量的に測定する。

本発明の水素含有または水素反応性ガスの検知方法は、触媒の存在下に解離して水素イオンを生成するか、水素イオンと結合するガス成分をガスサンプルから検出する方法で、この方法は前記ガスサンプルを薄いポリマーブレンド膜の第1表面と接触させ、水素イオンの解離及び結合を促進するのに有効な2つの離れた触媒域間を電氣的に接続する部材間の起電力信号を検

知することからなり、ここでは第1触媒域は前記膜の第1表面と接触しており、第2触媒域は前記膜の第2表面と接触しており、この膜は前記ガスサンプルを参照物質から隔離し、この膜の前記第2表面は前記参照物質にさらされており、前記膜は(i)有機ポリマーまたはコポリマー、(ii)リン酸、硫酸、ヘテロポリ酸及びヘテロポリ酸の塩からなる群から選択される無機化合物、及び(iii)窒素、酸素または硫黄原子を含むポリマー及びコポリマーからなる群から選択される有機化合物の3成分のブレンドからなり、前記有機化合物(iii)は前記無機化合物(ii)及び前記有機ポリマー(i)と混和し得るものであり、この結果得られる起電力信号を被検出ガス成分の存在またはその存在量と関連させることからなる。

濃度を自動的に計算するために計算装置を使用しても良く、計算は手動で行っても良い。この装置は温度計からの入力を受け、温度は手動的に計算に使用しても良い。ガス及び/又は膜

上式中Rはガス定数であり、Tは絶対温度であり、Fはファラデー定数であり、E₀は標準酸化還元電位であり、EMFは起電力であり、nは全体の電池の反応の生成物の分子当りの電子数を表わす。

前記式で表わしたシステムが理想的でないならば、分圧は逃散能(フュガシティー)で置き換えなければならない。このシステムについて考慮する必要がある他のファクターは固体電解質を通るイオンを生成する解離速度である。これは電解質を通るイオン移動に対する限定ファクターである。解離速度は解離反応の平衡定数によって計算できる。

発生する起電力の程度は一般にここに記載したパラメーター、すなわちネルンストの式及び解離平衡定数などに依存する。しかしながら、濃度を測定するに際しては、組成の知られたサンプルを使用することによって測定装置を周期的に補正する必要がある。従って商業的に使用される方法及び装置については、必ずしも理論

を容する容器(膜保持部材)の温度は所定の値に調整される。触媒は白金、パラジウムまたはそれらの合金である。触媒は導電性である。サンプルガスの温度が高過ぎたり、または低過ぎたりして有効な検出操作に支障をきたす場合には、ガスを電解質素子に接触させる前に調節しても良い。効果的な検出操作を行うためには膜と接触するサンプルガスの濃度を公知の方法で調節しても良い。

本発明はある種のガスを検出するために固体の電解質センサーを使用するものである。下記のネルンスト式は固体電解質を使用した検出装置の動向を表わすものである。2つの媒体中にそれぞれ存在する特定の物質の違った分圧P₁及びP₂を有する2つの媒体が固体電解質(イオン伝導体)によって分離され、導電性電極がイオン伝導体の両側に取付けられている場合、下記のように分圧に対応して起電力(EMF)が発生する。

$$E M F = E_0 + \frac{R T}{n F} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

的關係に正確に密着させる必要はない。商業的に要求される主な要点は反復使用可能性である。

巨視的に均質な薄いポリマーブレンド膜は前述の有機及び無機成分を混合することによって作られることが発見された。ガスを選択的に透過させる物質は公知であり、種々の分野で応用されている。本発明によって製造される膜は水素ガスを含むガス及びイオンを実質的に通さないものであるが、水素イオンだけは通す。本発明の原理に関する情報については、1980年にプレナム・プレス(Plenum Press)によって発行され、サバラオ(Subbarao)によって編集された「固体電解質及びその応用(Solid Electrolytes and Their Applications)」と題する本を参照されたい。

従来から選択的透過膜を利用する場合の共通の問題は機械的強度が低いことであった。本発明は機械的強度が他の材料と複合させることによって高められても、その望ましい特性が失われない膜を提供することである。

本発明の好ましい実施態様においては、ネルンストの式の説明で述べた前述の2つの媒体の1つである参照ガスの代用物として固体物質を使用している。固体参照物質を使用することは非常に望ましい。なぜならば、固体参照物質の場合には、連続的参照ガス流を維持したり、参照ガスの密閉チャンバーを維持する代わりに、参照物質を周期的に取換えるだけで良い。参照物質は膜の参照物質側の触媒と緊密に接触している。1つの物質が参照物質と触媒の両方の働きをしても良い。

膜を作るための有用なブレンドは、ある種の有機ポリマー化合物(i)を、ある種の無機酸またはその塩などの特定の無機化合物(ii)及び窒素、酸素または硫黄原子を含有するモノマー単位を有するポリマー及びコポリマーからなる群から選択されるある種の有機化合物(iii)と混合することによって調製される。その結果得られる組成物は、ガス検出システムに利用される巨視的に均質な薄い膜に形成される。これらの膜

場合にそれぞれのポリマーについて備わっているガラス転移温度とは違った値を示す。さらに、比較的低い温度で2次転移を示し、これは無機化合物に帰因する属性である。すなわち、成分間である程度の相互作用があり、少なくとも成分間で化学的相互作用が働く。

他の有機-無機ブレンド膜に比較して本発明のポリマーブレンド膜に備わった明確な利点は抵抗率(抵抗×面積/厚さ)が低いことであり、その値はある種の他の有機-無機ポリマーブレンドより4~5桁低い。本発明のタイプのガスセンサーを使用する場合、出力電圧を測定する必要がある。本発明の膜を使用した場合、低いインピーダンスの電圧測定装置を使用することが可能である。このような装置を使用することによって、商業的水素センサーの電子パッケージが簡略化でき、安価となる。通常の電圧計は本発明の測定システムに使用されるものより少くとも3桁大きいインピーダンス(AC抵抗)を有するものでなければならず、高インピーダ

ンスは特に室温または周囲の温度でプロトン伝導性が高いが故にガス検出装置に利用されるのである。

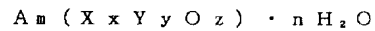
通常、ポリマー錯体においては、温度がガラス転移温度(T_g)より高い場合、すなわち物質が固体から液体に変化する温度(ポリマーの融点は通常そのガラス転移温度より高い)より高い場合にのみ、高度のイオン伝導性が観察される。ポリマーの固体から液体への変化は膨張係数及び熱容量などのある種の特性において突然の変化である。本発明のポリマーブレンド組成物は個々のホモポリマーのガラス転移温度より十分に低い温度で高いプロトン伝導性を示す。イオン伝導性ポリマーを使用した装置はポリマーのガラス転移温度(T_g)より低い温度で操作しなければならず、このポリマーは強度、粘性等がなくなるため高温では使用できない。本発明のポリマーブレンドは2つのガラス転移温度を示し、これらのガラス転移温度はこれらのポリマーの属性であり、他の物質と混合しない

ンス電圧測定装置は低インピーダンスのものより費用がかかる。さらに、インピーダンスの低い装置は高インピーダンスの装置より電磁障害を受けにくい。このため、本発明の装置は電氣的に障害を受け易い環境においてもその性能を損なうことなく設置することができる。

本発明の膜は、(i)有機ポリマーまたはコポリマー、(ii)ある種の無機化合物及び(iii)窒素、酸素または硫黄原子を含有するモノマーを有するポリマー及びコポリマーからなる群から選択される有機化合物のブレンドからなり、有機化合物(iii)は無機化合物(ii)及び有機ポリマー(i)と少くとも部分的に混和し得るものである。

本発明のブレンドの1成分として使用される有機ポリマー(i)の例としては、ビニルアルコール、フッ化ビニル、酸化エチレン、エチルイミン、エチレングリコール、酢酸セルロース、ビニルメチルエチルエーテル、フェノールホルムアルデヒド樹脂等のポリマー及びコポリマーなどがある。

無機化合物(ii)は、リン酸、硫酸、ヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸の塩からなる群から選択される。使用されるリン酸の例としては、次リン酸、メタリン酸、オルソリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸等がある。使用される硫酸は約10～40%の硫酸を含有する硫酸水溶液である。膜を形成するのに使用される有機-無機ブレンドの1成分であるヘテロポリ酸及びその塩は下記の一般式を有する。



上式中、Xはホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム、錫、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルル、ヨウ素、及び第1、第2、第3及び第4遷移金属類からなる群から選択され、前記遷移金属類の例としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アクチニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン及びタングステンなどがあり、YはXとは違っており、第1、第2、第3または第

4遷移金属類から選択され、Aは水素、アンモニウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群から選択され、xが1の場合、mは1～10の整数であり、yは6～12の整数であり、zは30～80の整数であり、nは3～100の整数である。

これら化合物の具体例としては、ドデカモリブドリン酸(DMPA)、モリブドリン酸アンモニウム、モリブドリン酸ナトリウム、モリブドリン酸カリウム、モリブドリン酸リチウム、モリブドリン酸カルシウム、モリブドリン酸マグネシウム、ドデカタングストリン酸、タングストリン酸アンモニウム、タングストリン酸ナトリウム、タングストリン酸カリウム、タングストリン酸リチウム、タングストリン酸カルシウム、タングストリン酸マグネシウム、ドデカモリブドケイ酸、モリブドケイ酸アンモニウム、モリブドケイ酸ナトリウム、モリブドケイ酸カ

リウム、モリブドケイ酸リチウム、モリブドケイ酸カルシウム、モリブドケイ酸マグネシウム、ドデカモリブドゲルマニウム酸、モリブドゲルマニウム酸アンモニウム、モリブドゲルマニウム酸ナトリウム、モリブドゲルマニウム酸カリウム、モリブドゲルマニウム酸リチウム、モリブドゲルマニウム酸カルシウム、モリブドゲルマニウム酸マグネシウム、ヘキサモリブドテルル酸、モリブドテルル酸アンモニウム、モリブドテルル酸ナトリウム、モリブドテルル酸カリウム、モリブドテルル酸リチウム、モリブドテルル酸カルシウム、モリブドテルル酸マグネシウム、ドデカタングストケイ酸、タングストケイ酸アンモニウム、タングストケイ酸ナトリウム、タングストケイ酸カリウム、タングストケイ酸リチウム、タングストケイ酸カルシウム、タングストケイ酸マグネシウム等がある。

本発明の薄いポリマーブレンド膜の第3成分は、窒素、酸素または硫黄原子を含有するモノマー単位を有するポリマー及びコポリマーから

なる群から選択される有機化合物であり、この有機化合物は前述の無機化合物及び有機ポリマーと少なくとも部分的に混和し得るものであり、その具体例としてはポリ(エチルオキサゾリン)、ポリ(ビニルスルホン酸)、ポリ(ビニルピリジン)、ポリ(ビニルピロリデン)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリイミド、ポリ(アクリルアミド)等がある。窒素、酸素及び硫黄原子の混合物を含有する他の有機化合物のポリマーも、必ずしも均等な結果が得られるとは限らないが、本発明で使用し得る。ブレンドの他の成分と比較して熱重温度が比較的高いもので、比較的吸湿性の高いものを選択することが望ましい。また、この第3成分は少なくとも部分的に他の成分と混和するものであることが望ましい。

前述の無機化合物、有機ポリマー及び有機化合物は、本発明の無機-有機ブレンドを調製するのに使用される化合物の代表例を示したのに過ぎず、本発明はこれらの化合物の使用に限定されるものではない。

本発明で使用される新規な組成物は相互に混和し得る溶媒中でブレンドの前記3成分を溶液の状態で所望するブレンドが形成されるのに十分な時間混合することによって調製される。好ましい膜の製造において、成分を溶解するのに使用される相互に混和し得る溶媒は水であるが、無機でも有機でも他の相互に混和し得る溶媒が使用できる。本発明の組成物の3成分の混合は周囲の温度(20~25℃)から相互に混和し得る溶媒の沸点(たとえば水の場合は100℃)までの範囲の温度で溶液の条件で行われる。たとえば、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(ビニルアルコール)及びオルソリン酸をフラスコに入れ、100℃に加熱した水中で溶解する。このブレンドは膜の表面に欠損が生じないようにキズの無い十分に滑らかな表面を有する適当な物質からなる適当な注型用表面上に注型される。適当な注型用表面の例としてはステンレススチール、アルミニウム等の金属、ガラス、ポリマーまたはセラミックス等がある。ブレンド溶液を注型用表

面上に注型した後、溶媒は自然蒸発または高温での強制蒸発などの従来の方法で蒸発させることによって除去され、それによって重合ブレンドの薄膜からなる所望する薄膜が形成される。膜の厚さは反応混合物中に存在するブレンドの種々の成分の量を調節するか、注型用容器の深さを調節することによって調節される。本発明の方法に従って製造される有機-無機ブレンドの薄膜は約0.1~500ミクロン、好ましくは約20~60ミクロンの厚さを有する。

ブレンド中に使用される無機化合物、有機ポリマーまたはコポリマー及び有機化合物の量は比較的広範囲に変えることができる。たとえば、リン酸、硫酸、ヘテロポリ酸またはその塩からなる無機化合物はブレンドまたは薄膜中に約1~75重量%(好ましくは30~60重量%)の量で存在し、有機ポリマーはブレンドまたは薄膜中に約1~49重量%の量で存在し、窒素原子等を含有する有機化合物はブレンドまたは薄膜中に約1~49重量%の量で存在する。ここで組成物

を表現する場合、ポリマーはモノマーの繰返し単位に基づいている。

このようにして製造されるポリマーブレンド薄膜のいくつかの代表的例としては、オルソリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(ビニルピロリドン)、ピロリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(ビニルピロリドン)、硫酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(エチルオキサゾリン)、ドデカモリブドリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(エチルオキサゾリン)、ドデカタングストリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(アクリルアミド)、ドデカモリブドケイ酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(アクリルアミド)、モリブドリン酸アンモニウム-ポリ(フッ化ビニル)-ポリ(ビニルピロリドン)、オルソリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(ビニルピロリドン)、ピロリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(エチルオキサゾリン)、硫酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリイミド、ドデカモリブドリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(ビニル

ピロリドン)、ドデカタングストリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(エチルオキサゾリン)、モリブドリン酸アンモニウム-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(ビニルピロリドン)、オルソリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(アクリルアミド)、硫酸-ポリ(酸化エチレン)-ポリ(アクリルアミド)、ドデカタングストリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(ビニルスルホン酸)及びモリブド硫酸アンモニウム-酢酸セルロース-ポリ(ビニルスルホン酸)等がある。

本発明においては、必要に応じて、薄膜に構造的強度を付与するために、ポリマーブレンド薄膜を固体の多孔性支持体と複合させても良い。これらの膜は、補強されていない膜と同様に、抗張力、機械的特性、電気的特性、降伏強度等の望ましい特性を有し、その上構造的強度が付加されており、従って膜に強い力がかかるような装置にも使用可能となる。

補強された膜は、補強されていない膜について述べたのと同様な方法で製造される。たとえ

ば、複合膜の半透膜の部分はブレンドの3成分を相互に混和し得る溶媒中で溶液条件で十分な時間混合して所望するブレンドを得ている。所望するブレンドを調製するのに必要な反応時間は、窒素、硫黄または酸素原子を含有するポリマー、有機ポリマー及び無機化合物の選択の仕方によって変わる。前記混合物を所望する膜を形成するのに十分な時間放置した後、前記溶液を多孔性支持体上に注型する。薄膜の構造的強度を高めるのに使用される多孔性支持体は、無機-有機ブレンド薄膜の多孔度に等しいか、それより多孔性の化合物からなる。薄膜より構造的強度の大きい比較的オープンセルの発泡体または多孔性基体を使用し得る。これらの多孔性支持体のいくつかの例としては、製造後必要な多孔度を有するガラス布、ポリスルホン、酢酸セルロース、ポリアミド、アルミナ、ガラス、磁器等のセラミックスなどがある。多孔性支持体上に注型されるブレンドの量は、前述の厚さを有する薄膜を形成するのに十分な量である。

前述のポリマーブレンド薄膜は単に代表例を例示したに過ぎず、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明の理解をさらに深めるために下記に実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

3種の原料溶液を下記のように調製した。分子量133,000のポリ(ビニルアルコール)10gを脱イオン水500mlに溶解し、分子量40,000のポリ(ビニルピロリドン)5gを脱イオン水250mlに溶解し、85重量%のオルソリン酸14.7g(10ml)を脱イオン水100mlに溶解してそれぞれ3種の原料溶液を調製した。本発明の新規なポリマーブレンド薄膜を製造するために、ポリ(ビニルアルコール)原料溶液12.5ml(0.25g)、ポリ(ビニルピロリドン)原料溶液6.4ml(0.129g)、及びオルソリン酸溶液1.5ml(0.219g)を完全に混合した。その結果得られるブレンドのモル比は、ポリ(ビニルアルコール)/ポリ(ビニルピロリドン)/オルソリン酸=5/1/2であった。こ

注型後、水などの相互に混和し得る溶媒は、自然蒸発あるいは外部からの熱または減圧などを施す強制蒸発などの従来の方法によって除去され、多孔性支持体上に複合化されたブレンド薄膜からなる所望する膜が回収され、適当なガス分離装置またはガスセンサー装置に利用される。

本発明の方法に従って製造され、固体支持体と複合化した新規な無機-有機ポリマーブレンド薄膜の例としては、ガラス布上に複合化されたオルソリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(ビニルピロリドン)、ポリスルホン上に複合化されたオルソリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(ビニルピリジン)、酢酸セルロース上に複合化されたオルソリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(エチルオキサゾリン)、アルミナ上に複合化されたオルソリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(ビニルピロリドン)、ガラス布上に複合化されたピロリン酸-ポリ(ビニルアルコール)-ポリ(アクリルアミド)などがある。

の溶液をしかる後蒸発皿に注ぎ、水を室温で16時間蒸発させた。その結果得られるフィルムは透明であり、約63ミクロンの厚さを有した。

この薄膜を25.4mm(1インチ)の直径の円盤状に切断し、第1図の薄膜1となし、薄膜1の両側にそれぞれ約5分間かけてスパッタリングによって白金を析出(堆積)させた。この白金析出物5はそれぞれ約400オングストロームの厚さを有し、約1.5平方センチメートルの面積を有した。この白金の析出操作はテクニックスカンパニー(Technics Co.)によって供給されるハンマーII(Hammer II)スパッタリング析出装置を使用して行った。電子が膜に向かう量を減少させるためにターゲットと膜との間にバイアスクリーンを使用した。白金析出物5を形成するには、他に熱的蒸着またはインクなどによる析出などの他の方法も使用できる。このようにスパッタリングによって析出される白金触媒が多孔性構造であると、水素イオンが膜に流入するのに便利であるが、この構造は必ずしも必須

条件ではない。

第1図に示したように、円盤状膜1をテスト器具2(サンプルセル、膜を容する容器またはテストセンサーとも称する)に取付けた。前述の白金析出物5は水素の解離及び結合を促進する触媒として働く。白金との電氣的接続は銅板6を通じて成され、銅板6はサンプルセルの内側表面と銅板との間に延びているスプリング(図示していない)によって保持されている。銅板6は触媒5の表面全体を被覆する必要はない。触媒が導電性であり、不連続でない場合には、電氣的接点は1点だけで良い。しかしながら、触媒は必ずしも導電性である必要はない。ワイヤリード3及び4は、銅板6から、ガス漏れを防ぐシーリング部材(図示していない)を通じてテスト器具から突出している。リード3及び4は起電力及び電流検出装置(図示していない)と接続している。膜1はOリング7によってテスト器具2にシーリングされており、テストガスチャンバー8と参照ガスチャンバー9

との間でガス漏れがないようになっている。ガス入口には矢印10及び11に示されているようにチャンバー8及び9にガスが流入するようにチューブ(図示されていない)が設けられており、ガス出口にも矢印12及び13に示されているようにガスをそれぞれのチャンバーから取出すようにチューブが設けられている。本発明に従ってセンサー2をテストするためにガスを供給するためのガス含有シリンダー及びガス流調節装置(図示されていない)を使用した。水素/窒素ガス混合物のいくつかのシリンダーを購入し、それぞれのシリンダーについてその内容物の分析を行った。

短いチューブでサンプルセルのチャンバーを大気中へ排気させ、両方のチャンバーの圧力を約1気圧に保ってサンプルセルのチャンバーへガスを流入した。一方のガス流には純粋な水素(水素分圧=1気圧)を使用し、他方のガス流には水素濃度100%の純粋な水素から窒素中の水素濃度10容積%の混合ガス(水素分圧=0.1

気圧)まで水素濃度を変えたガスを使用した。ワイヤ3とワイヤ4との間の電圧を標準の研究室用自己記録式レコーダーで記録した。一方のチャンバーへのガス流を20分毎に変えて電圧と時間との関係をプロットしたところ、実質的に完全な方形波が得られた。電圧は0.0~29.1mVの間で一定の規則で変化し、その応答はネルンストの式に対応し、計算値の電圧も29.1mV(約22℃の室温で)であった。これは開放電圧であり、理論値との電圧偏差は約1%以下であった。

水素濃度が違ったガス(水素濃度100%のもの及び水素濃度10%のもの)を他の条件を変えないでセルに連続的に24時間流したところ、デルタ電位はテスト期間中29.1mVと保たれた。アンメーターをワイヤ3及び4に接続したところ、測定された電流はテスト期間の初期は0.0133mAであったのが、24時間後は0.0019mAとなった。テスト期間中の電流の低下は膜が完全に乾燥していないために膜から水が除去されるためである。電流の値は後者の値で安定化した。100%

の水素ガスをセルの両方のチャンバーに流して膜の抵抗値を測定した。それぞれの表面に1.5cm²の白金を備えた63ミクロンの厚さの膜の場合、起電力及び電流のデータから算出した抵抗値は $3.7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。この値は24時間乾燥ガスにさらした膜についての値である。完全に乾燥していない膜をテストしたところ、最初の抵抗は前記値より低かった。

前記原料溶液から製造した他の膜を、スパッタリングで白金を析出させた後テストした。電圧の応答は常にネルンストの式に対応したが、電流は変化した。一例として、ポリ(ビニルアルコール)溶液12.5ml(0.25g)、ポリ(ビニルピロリドン)溶液6.4ml(0.13g)及びリン酸溶液1.0ml(0.14g)を混合することによって膜を調製した。この膜のポリ(ビニルアルコール)/ポリ(ビニルピロリドン)/リン酸のモル比は5/1/1.3であった。この膜を前述と同様にテストした。初期の閉路電流は $1.3 \times 10^{-4} \text{mA}$ であり、17時間及び22時間テスト後は $2 \times 10^{-5} \text{mA}$ であり、これ

らの値は水素流量が $5.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-時間}$ ($1.9 \times 10^{-7} \text{ ft}^3/\text{ft}^2\text{-時間}$)のときのものである。この膜の厚さは58ミクロンであり、抵抗値は $3.8 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ であった。

ポリ(ビニルアルコール)/ポリ(ビニルピロリドン)/オルソリン酸のモル比が5/1/4となるような量でそれぞれの原料溶液を混合して別の膜を調製した。それぞれの原料の重量比は30/16/54であった。この膜を前述と同様にテストした。初期の開路電流は0.022mAであり、24時間テスト後0.016mAとなり、72時間テスト後は0.015mAとなった。後者の値は水素流量が $4.25 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-時間}$ ($1.4 \times 10^{-4} \text{ ft}^3/\text{ft}^2\text{-時間}$)のときのものであった。膜の厚さは80ミクロンであり、抵抗値は24時間で $3.5 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ であった。

白金の他に、パラジウムを膜上に析出させて触媒として使用しても良い。パラジウムを使用した場合にも、電圧の応答はネルンストの式に従うものであった。当業者に公知の他の触媒も

テストにおいては、水素サンプルガス流に約0.1容積%の一酸化炭素(CO)を加え、100%水素ガスを参照ガス流として使用したところ、起電力が変化し、水素分圧が大幅に低減した。水素濃度におけるこの見かけの降下はサンプルガスがCOで希釈されることによって予想される降下よりはるかに大きかった。これは白金上での吸着においてCOと分子状水素とが競合することによるものと思われる。サンプルガス流に100ppm(容積)程度のCOを添加したのでは水素濃度の測定に対する障害は検知されなかった。本発明は、COまたはそれと同様に障害をもたらす他の物質が実質的量でサンプルガス中に存在すると、障害をもたらすCOその他の物質の量が知られているか、または一定の量でない限り、サンプルガス中に存在する目的とする水素その他のガスの量を測定するには使用できない。下記の毒物、たとえば塩化水素(10ppm)、硫化水素(3%)、二酸化炭素(100ppm)、メタン(3%)及びブタン(3%)は他の膜を使用

使用可能である。触媒は必ずしも導電性である必要はないが、導電性でない場合には、触媒から導電性物質または電極への電子の移動を促進させるために、電気的接続を形成する部材を触媒の広い領域にわたって接触させなければならない。あるいは、触媒を導電性マトリックス中に埋設させても良い。触媒と隣接しない膜の面積は本発明において有効ではない。水素イオンは触媒から膜に行き、しかる後プロトンは膜中を移動する。

センサーの応答時間を調べた。100%水素ガス流及び10%水素ガス流の流入を交代させたところ、安定状態の値の間で電圧が変化するのに要する時間は約6秒であった。使用したサンプルセルは必ずしも敏感な応答が得られるようには設計されていない。

この膜を利用したセンサーは少量の毒を含有するサンプルガスについてはテストしなかったが、本発明の膜はテストしたある種の他の膜と同様な動向を示すことが考えられる。これらの

して成される水素濃度の測定には障害をもたらさなかった。ここでカッコ中に示したサンプルガス中の濃度の全ては容積部である。

本発明の膜は -30°C ～ $+50^\circ\text{C}$ の範囲の温度でテストした。電圧は当然のことながら温度の変化とともに変化した。その動向はネルンストの式に従った。これらの膜をより高い温度で使用することは可能であるが、テストは行なわなかった。

本発明を水素の検出について説明したが、触媒の存在下で解離して水素イオンを生成する物質ならいずれも同様な方法で検出できる。その一例としては塩化水素があり、室温ではパラジウムまたはニッケル触媒を使用する。前述と同様にネルンストの式が適用される。本発明はまた水素イオンと結合することができるガス成分を検出するのに有用である。このようにガスの例としては酸素がある。純粋な水素を含有する参照ガスチャンバーから膜を通過するプロトンはサンプルガス中の酸素及び外部回路(たと

えば第1図のワイヤ3及び4)からの電子と結合して水を生成する(水素検出器では水素が生成する)。この場合もネルンストの式が適用される。 E_o は、膜の両側に同一物質が存在する時のようなOではなく、酸素の分圧を $1/2$ 乗し、水素の分圧にかけ、水の分圧を割ったものを前記式に適用する。水素化及び脱水素化し得る炭化水素も検出の対象となる。その例としてはシクロペンタジェン、ベンゼン、イソブレン、シクロヘキサン及びイソアミレン等がある。

本発明のセンサーにおいては、発生する起電力(EMF)は開路の値である。従って外部回路においては膜を通るプロトンと結合する電子の流れはなく、参照水素濃度においては変化がない。実際のところは、当然のことながら、少量の流れがあり、参照水素濃度は一定に変化している。参照物質は水素濃度が変化しても一定の水素分圧を有する特性のものでなければならない。第3図は本発明において参照物質として使用するのに適した固体物質の状態図の一部を

示す。固体参照物質を有するセンサーが適切に作動するためには、第3図の31と32との区間に示されているように水素濃度が変化しても水素分圧が一定となっている状態でなければならない。センサーを作動させて膜を通るプロトンと外部回路を流れる電子とが水素その他の物質を生成し、参照物質の水素含有率が増減しても参照物質の水素分圧が水平に一定に保たれていなければならない。水素分圧が一定に保たれている限り、参照物質は有効である。このように参照物質は寿命が限られている。水素濃度が第3図のポイント31及び32の限界範囲を超えるのに要する時間は数ヶ月または数年の単位で容易に測定することができるので、固体参照物質を使用することは実用的である。膜を通過するプロトンの流れはいずれの方向でも良いので、固体参照物質の水素含有率は増減する。水素含有率が第3図に示したポイント32を超えたり、ポイント31に到達しなかった場合には、その参照物質を交換しなければならない。

一般に金属水素化物は第3図に示したような状態図を有するので、本発明における固体参照物質として使用するのに適している。1つの固体参照物質を使用してもいくつかの水平状態が状態図に現われることがあるが、その場合は参照分圧を適当に選択する必要がある。金属水素化物の例としては、水素及び酸素とタングステン、モリブデン、バナジウムまたはイリジウムとからなる物質、水素-ジルコニウム-ニッケル化合物、水素-ジルコニウム-白金化合物、及び水素と白金、パラジウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウムまたはニオブとの化合物等がある。さらに他の例としては、水素と原子番号3, 11, 12, 19~28, 37~48, 55~60, 62, 64, 72~78, 90及び92の元素との化合物等がある。

本発明の膜は固体参照物質と一緒に使用できる。第2図はこれの実施態様を示すものである。約1000オングストロームの厚さのパラジウム層42はスパッタリングによって基体41上に析出さ

れる。使用基体はアルミナである。基体としては広範囲の種々の物質が選択できる。パラジウム層は脱イオン水(DI水)で湿らされ、その上に本発明の膜43が置かれる。膜は約50ミクロンの厚さを有する。膜43の上には白金層44が約400オングストロームの厚さにスパッタリングによって析出される。白金層44及びパラジウム層42にはワイヤ45及び46がそれぞれ取付けられる。これらのワイヤは電圧計47と接続されている。さらに、必要に応じて外部回路を完成させるために、スイッチ48が電圧計と並列して設けられている。

第2図の装置を、スイッチ48を閉じたまま約2時間水素ガスにさらし、水素をパラジウム層42に添付して参照物質を生成する。水素は白金層44で解離し、そのプロトンは膜43を通過し、解離した分子からの電子はワイヤ45及び46及びスイッチ48からなる外部回路を流れた。このように必ずしも参照物質をその場で形成させる必要はなく、水素化パラジウムを基体上に析出さ

せても良い。水素化パラジウムは触媒と参照物質の両方の働きをする。

第2図に示した装置はサンプルセルまたは膜を容する容器(膜保持部材)の一例である。触媒44に隣接する空間はサンプルガスチャンバーからなる。参照物質42によって占められる空間は参照チャンバーである。膜43は前記両チャンバーを分離する実質的に非多孔性の仕切りを形成する。参照物質とは別に触媒を使用する場合には、触媒を参照物質層42と膜43との間に設けても良い。

センサーの製造が完了したら、それを密閉チャンバーに入れ、純粋な水素ガスをセンサー上に通す。スイッチはセンサーの製造中、すなわちパラジウムの水素化中だけに使用されるので、スイッチ48は開いておく。密閉容器からの出口チューブのバルブは部分的に閉じてチャンバーからの水素流を閉じ込めてチャンバーの圧力を高める。種々の圧力における電圧を記録したところ、ネルンスト(Nernst)の式に基づいて計

算した値と合致することがわかった。

起電力を測定するためのネルンストの式に使用される水素の参照分圧は容易に算出される。たとえば、水素化ニオブは、下記の関係式、

$$\frac{1}{2} \ln P = \frac{A}{RT} - \frac{B}{R}$$

(上式中、Aは2つの水素化物の相の間のエンタルピー[Kcal/gm-atom]であり、Bは2つの水素化物の相の間のエントロピー[cal/gm-atom-°K]であり、Pは先に定義した P_2 または P_1 であり、R及びTは先に定義したものである)に従って計算して、約 10^{-6} 気圧の水素分圧を有する。

膜を第1図及び第4図に示するようなセルに取付けた場合、膜を変形させたり、破損させたりするような強い圧力差にさらされる可能性がある。そのため、前述のように調製した溶液を柔軟な多孔性支持体上に注型して複合膜を製造しても良い。また前述のように注型して乾燥し

た膜を硬い多孔性支持体に取り付けて補強膜を製造しても良い。この膜取付けは膜及び基体の表面を湿らせて、両者をプレスすることによって取付けが完了する。湿らせた水分は蒸発する。

薄膜より強い構造的強度を有する多孔性基体ならいずれも使用できる。これらの多孔性支持体のいくつかの例には、ガラス布、ポリスルホン、酢酸セルロース、ポリアミド、セラミックス、たとえばアルミナ、ガラス、磁器等の必要な多孔度を有するものが挙げられる。柔軟な多孔性支持体上に注型されるブレンドの量は前述の範囲の厚さを有する薄膜を形成するのに十分な量である。注型後、水などの相互に混和する溶媒は、自然蒸発、あるいは外部熱または減圧を施す強制蒸発などの従来の手段で除去され、多孔性基体上に複合化された薄膜ブレンドからなる所望膜が回収され、適当なガスセンサー装置に使用される。

本発明のポリマーブレンド膜を下記のように製造する。ブレンドを形成するのに十分な時間

経過後、溶液を攪拌し、標準のペトリ皿上に置いた細かいガラス布の頂部に注ぐ。水分を48時間で蒸発させ、95ミクロンの厚さを有するガラス布と、またはガラス布上に複合化させた薄膜からなる膜複合体を回収する。この複合膜を25.4mm(1インチ)の直径を有する円に切断し、その膜の両側にスパッタリングによって1平方cmの面積の白金電極を堆積させる。この膜をしかる後第1図に示したのと同様なサンプルを容する容器に取り付け、テストに供する。このセンサーの応答はネルンストの式に対応するものであったが、抵抗率は高かった。

多孔性支持体上にポリマーブレンドを複合化させたものの構造的強度が補強されていない膜より強いことを証明するために2種のポリマーブレンド膜について下記のようなテストを行った。2種のポリマーブレンド膜は下記のように製造した。ポリマーブレンドは分子量が16,000のポリ(ビニルアルコール)0.5g及びオルソリン酸0.2mlを沸騰する脱イオン水に溶解して調製

した。このポリマーブレンドを30ミクロンの厚さを有するガラス布上に注型した。同じ量のポリ(ビニルアルコール)及びオルソリン酸を混合した前記と同じポリマーブレンドを調製し、支持体を置かないでベトリ皿上に注型した。溶媒を除去した後、これら2種の膜を回収した。

それぞれの膜をホルダーに取付け、膜の一方の側には空気圧が働くようにし、膜の他方の側は大気圧に保った。5 psig (34 KPag) にさらした時、補強されていない膜は1分以内で中心部が破損した。別の補強されていない膜のサンプルは2 psig (14 KPag) でふくらみ、永久的に変形した。複合膜については1分間の間隔で5 psig (34 KPag) ずつ圧力を増加させ、種々の圧力にさらしたところ、35 psig (241 KPag) でホルダーのテストホルのエッジにおいて破損した。この破損はホルダーの設計上に帰因することが考えられ、別の違ったホルダーの場合、破損に至る圧力はこれよりも高かった。

多くの分析装置に共通していることであるが、

希釈されないサンプルの実際の濃度はしかる後、容易に算出することができる。

検出器は多くの形態をとることが可能である。密閉システムから漏出した大気中の特定のガスを検出するために「スニフアー」として使用される携帯用バッテリーで作動する装置も可能である。検出器を特定の位置に永久的に取付けてガス漏れを検知するのに使用しても良い。調整が必要でない場合には、検出器を工程パイプラインに直接に設置しても良い。ガスサンプルを調整しなければならない場合には、工程パイプラインから連続的または間欠的に少量の側流を取出し、それからサンプルガスチャンバーに送り込んでも良い。参照ガスは連続的流れとして供給する代わりに所定の量で参照ガスチャンバーに封入させても良い。

ここで使用する「検出」という用語は検出される被検出物質の存在または不存在を検知するだけでなく、その存在量のある程度、または正確な値まで測量することを意味する。ガスサン

センサーに供給されるサンプルガスは有効な検出を行うためには調整作業が必要である。当然のことながら、粒状物質や液滴は予め除去される。調整の程度はガスの種類及びその状態に依存する。たとえば、極度に高温のガスは、膜などのセンサー成分を溶融させたりして装置を劣化させない程度の低温まで冷却させなければならない。逆に低過ぎる温度のガスは装置の望ましい応答時間が得られるように適切な温度まで加熱する必要がある。これらのファクターを考慮することはネルンストの式に適用する温度を知る上でも必要である。温度が測定され、予め定めた一定の値に保たれる。参照ガス温度を同じ水準に保てば、ことは簡単である。サンプルガス流から水蒸気及び／又はその他の物質が除去されたり、加えられたりする。他のサンプル調整技術も使用できる。たとえば、未知物質の濃度が極度に高く、装置を飽和状態にしてしまう場合には、既知の量の不活性ガスを添加することによってサンプルガスの希釈しても良い。

ブルは検出の対象となるガスがいずれの量で含んでいても良い。ガスサンプルは1成分だけを有するものでも良い。サンプルセル、膜を容する容量またはテスト器具は電解質部材及びその他の必要成分を保持する容器または器具を意味する。第5図は膜を容する部材を示す。センサーは膜を容する部材を備えた検出装置の一般的用語である。膜すなわち電解質部材は本発明の濃淡電池(コンセントレーション・セル)における電解質として使用するのに適したイオン伝導性物質を意味し、本発明においては必要に応じて他の物質と複合されて所定の物理的形状に成形されて使用される。電解質部材の表面がガスまたはガスチャンバーと共有しているということは、その表面がガスまたはガスチャンバーにさらされていることを意味し、その表面上には解媒及び電極が存在していてもかまわない。ガスは前記膜の表面を被覆している物質を通して拡散する。サンプルガスチャンバーは検出の対象となるガス(被検出ガス)が存在する空間

を意味する。たとえば、サンプルセルがパイプラインの壁の一部を成し、パイプライン中を流れるガスがサンプルガスで、パイプラインがサンプルガスチャンバーとなるようにしても良い。ここで使用される「ガス」という用語は物質の沸点に関係なく、気化した液体を意味する。ここで使用される「混和し得る」という用語は溶解性が非常に小規模で混合し得ることを意味する。当業者なら知っているように、濃度及び分圧という用語はしばしば交互に交換されて使用されており、分圧は濃度を表わす。「相溶性」という用語は、相溶性のある化合物がポリマーブレンド組成物を生成するという表現に使っている。

サンプル、検出器または膜保持部材の設計は公知であり、多くの形態が可能である。第1図は一形態の一例である。第4図は膜保持部材56をパイプライン57の壁に取付けた(取付け部材は図示していない)本発明の実施態様を示す。ガスが存在し、それはパイプライン中を流れて

も流れていなくても良い。サンプルガスチャンバーは膜保持部材56に隣接するパイプの内側であり、参照チャンバーは膜保持部材と固体電解質膜60とで構成される。参照ガスは参照ガスチャンバーに封入されており、従ってセンサーを充分に作動させて電池の反応を充分に行った結果、その濃度が変化するようになった場合、適当な間隔で参照ガスを取り換える必要がある。膜は完全に不透過性である必要はなく、水素イオンの他に他の物質が通過しても良い。ここに記載した範囲以外には透過実験は行わなかった。場合によっては、参照チャンバーは固体参照物質を入れたものでも良い。膜60の両側には55及び59で示すように導電性触媒が存在する。ワイヤ・リード53及び54は装置の外側に引出されており、電圧測定装置に接続されている。保持リング52及び58は膜60をその周辺で固定するのに役立っている(詳細は図示されていない)。スクリーン51は大きな粒子等の異物が膜にぶつかるのを防ぐためのものであり、膜を保護している。

第4図の場合より膜の表面積を大きくする必要がある場合には検出器を円筒形に製造し、パイプライン中に挿入しても良い。膜は一端の閉じた穴の開いたパイプ上に設置しても良い。その場合、穴の開いたパイプの内部が参照ガスチャンバーとなる。サンプルガスが通ることができ、多孔性物質で膜及び触媒を保護することは望ましい。第5図は膜66が仕切り65の一部として働く場合の本発明の実施態様を示す。仕切り65はサンプルガスチャンバーと参照ガスチャンバーとを分離する。触媒67及び68、並びにワイヤ・リード63及び64は前述のような機能を有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の原理を示すテストセンサーの断面を示す概略図であり、図面は実際の尺度ではない。

第2図は固体参照物質を使用した実施態様を示すテストセンサーの断面を示す概略図であり、図面は実際の尺度ではない。

第3図は本発明で使用し得る固体参照物質の状態図であり、参照物質中の水素の量と参照物質の水素分圧との関係をプロットしたものである。

第4図はパイプライン上に取付けた密閉参照チャンバーを有するセンサーの断面図であり、必須部材以外は省略しており、図面は実際の尺度ではない。

第5図は膜がサンプルガスチャンバーと参照チャンバーとを分離する仕切りの一部となっている実施態様を示す断面図である。

- | | |
|-----------------------------|----------|
| 1,43,60及び66…膜 | 2…テスト器具 |
| 3,4,45,46,53,54及び64…ワイヤ・リード | |
| 5,44,55,59,67及び68…触媒 | |
| 6…電極 | 7…O-リング |
| 8…サンプルガスチャンバー | |
| 9…参照ガスチャンバー | |
| 41…基体 | 42…参照物質 |
| 47…電圧計 | 48…スイッチ |
| 51…スクリーン | 56…膜保持部材 |

57…パイプライン 65…仕切り

特許出願人 ユーオーピー インコーポレイテッド
代理人弁理士 佐田 守 雄 外1名



Figure 1

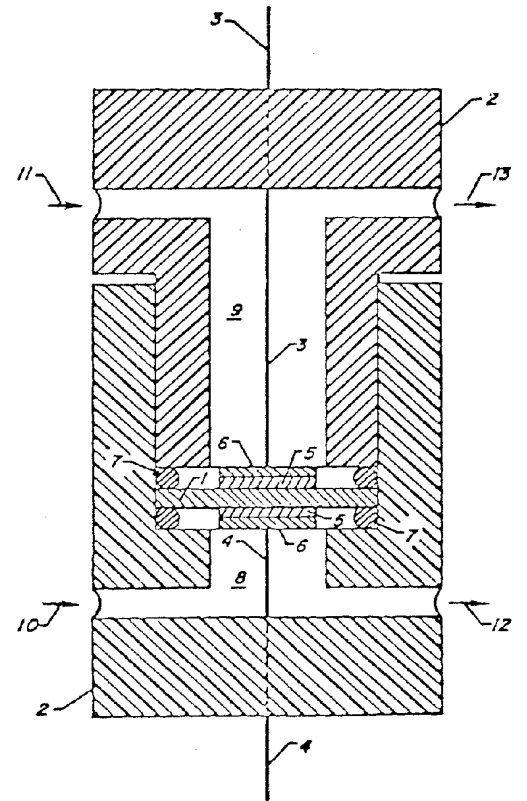


Figure 2

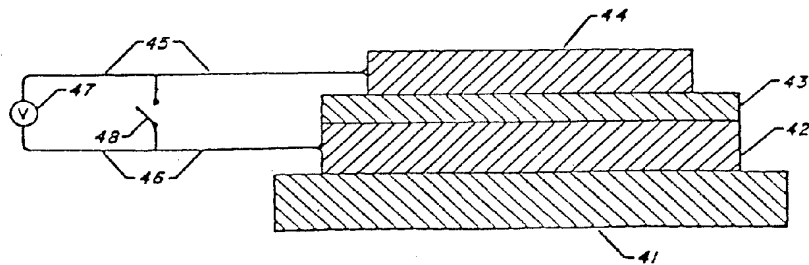


Figure 3

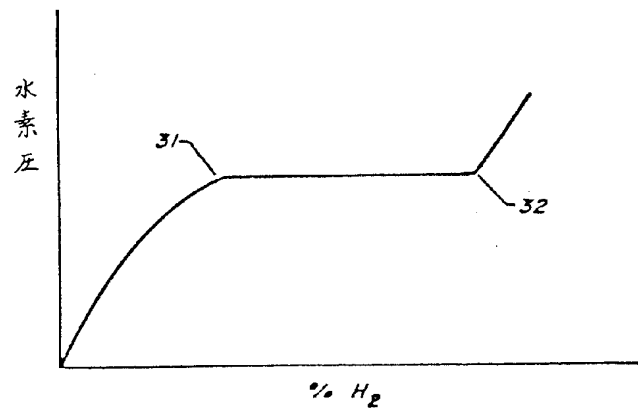


Figure 4

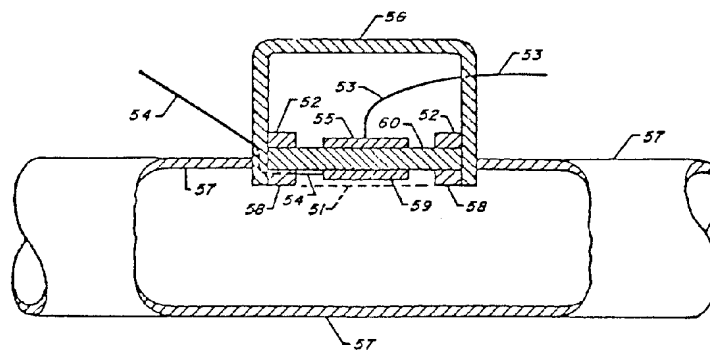


Figure 5

